

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-201368
(43)Date of publication of application : 03.09.1991

(51)Int.CI. H01M 4/52
H01M 10/40

(21)Application number : 02-258013 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.09.1990 (72)Inventor : TOYOGUCHI YOSHINORI

(30)Priority

Priority number : 01262430 Priority date : 06.10.1989 Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the cycle characteristic of a nonaqueous electrolyte secondary battery by using as negative electrode lithium or lithium compounds, and using a nonaqueous electrolyte containing lithium salts, and a specific positive electrode active material.

CONSTITUTION: Lithium or lithium compounds are used as negative electrode and a nonaqueous electrolyte is used and a positive electrode active material is used which is expressed by the expression $\text{Li}_x\text{Co}(1-Y)\text{M}_y\text{O}_2$, wherein $0.85 \leq X \leq 1.3$ and $0.05 \leq Y \leq 0.35$ and M is selected among a group of W, Mn, Ta, Ti and Nb. In this case LiCoO_2 has hexagonal crystal structure and Li is extracted from crystals by charge and Li is put in the crystals by discharge and one part of Co in LiCoO_2 is substituted by other metal so as to stabilize the crystals. The cycle characteristic of the battery is thereby enhanced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-201368

⑪ Int. Cl.⁵
 H 01 M 4/52
 10/40

識別記号 斎内整理番号
 Z 8222-5H
 8939-5H

⑬ 公開 平成3年(1991)9月3日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全6頁)

⑭ 発明の名称 非水電解質二次電池
 ⑮ 特願 平2-258013
 ⑯ 出願 平2(1990)9月26日
 ⑰ 優先権主張 ⑲ 平1(1989)10月6日 ⑳ 日本(JP) ㉑ 特願 平1-262430
 ㉒ 発明者 豊口吉徳 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ㉓ 出願人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ㉔ 代理人 弁理士 小鍛治明 外2名

明細書

1. 発明の名称
非水電解質二次電池
2. 特許請求の範囲
 - (1) リチウムまたはリチウム化合物を負極とし、リチウム塩を含む非水電解質と、式 $\text{Li}^x \text{Co}^{1-x} \text{M}_y \text{O}_z$ で表わされ、 $0.1 \leq X \leq 1.3$ 、 $0.05 \leq Y \leq 0.35$ であり、MはW、Mn、Ta、Ti、Nbの群より選んだ少なくとも一種である正極活性物質を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。
 - (2) 請求項1において、MがWであることを特徴とする非水電解質二次電池。
 - (3) 請求項1において、MがMnであることを特徴とする非水電解質二次電池。
 - (4) 請求項1において、MがTaであることを特徴とする非水電解質二次電池。
 - (5) 請求項1において、MがTiであることを特徴とする非水電解質二次電池。
 - (6) 請求項1において、MがNbであることを特徴とする非水電解質二次電池。

微とする非水電解質二次電池

- (7) リチウムまたはリチウム化合物を負極とし、リチウム塩を含む非水電解質と、式 $\text{Li}^x \text{Co}^{1-x} \text{M}_y \text{O}_z$ で表わされ、 $X = 1.3$ で同時に $Y = 0.3$ であることを除いた $0.85 \leq X \leq 1.3$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.3$ であり、MがWである正極活性物質を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。
- (8) リチウムまたはリチウム化合物を負極とし、リチウム塩を含む非水電解質と、式 $\text{Li}^x \text{Co}^{1-x} \text{M}_y \text{O}_z$ で表わされ、 $1.0 \leq X \leq 1.3$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.3$ であり、MはMnである正極活性物質を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。
- (9) リチウムまたはリチウム化合物を負極とし、リチウム塩を含む非水電解質と、式 $\text{Li}^x \text{Co}^{1-x} \text{M}_y \text{O}_z$ で表わされ、 $1.0 \leq X \leq 1.3$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.3$ であり、MはTaである正極活性物質を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

(10) リチウムまたはリチウム化合物を負極とし、リチウム塩を含む非水電解質と

式 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{M}_y\text{O}_2$ で表わされ $Y = 0.1$ で $0.9 \leq X \leq 1.0$ の範囲を除いた $0.9 \leq X \leq 1.3$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.3$ であり、MはTiである正極活物質を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池

(11) リチウムまたはリチウム化合物を負極とし、リチウム塩を含む非水電解質と

式 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{M}_y\text{O}_2$ で表わされ $0.9 \leq X \leq 1.3$ 、 $0.2 \leq Y \leq 0.3$ であり、MはNbである正極活物質を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、非水電解質二次電池の改良、特に正極活物質の改良に関わり、電池のサイクル特性の向上を目指すものである。

従来の技術

リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非

しかし、この正極活物質はサイクル特性に問題があった。つまり充電放電を繰り返すと放電容量の低下が極めて顕著であった。

本発明は、 LiCoO_2 を正極活物質とする非水電解質二次電池のサイクル特性の向上を目的とし、正極活物質の改良を行なうものである。

課題を解決するための手段

式 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{M}_y\text{O}_2$ で表わされ $0.85 \leq X \leq 1.3$ 、 $0.05 \leq Y \leq 0.35$ であり、MはW、Mn、Ta、Ti、Nbの部より選んだ少なくとも一種である正極活物質を用いたことを特徴としている。

作用

LiCoO_2 は六方晶の結晶構造であり、充電により結晶よりLiが抜き取られ、放電によりLiが結晶中に入る。 LiCoO_2 中のCoの一部を他の金属で置換して、結晶を安定化させることにより、正極に用いたときのサイクル特性の向上が図れると考えた。そこで種々の金属を検討し、Coを置換する金属としてW、Mn、Ta、Ti、

水電解質二次電池は高電圧で高エネルギー密度となることが期待され、多くの研究が行なわれている。

特に、これら電池の正極活物質として MnO_2 や TiS_2 がよく検討されている。最近、ミズシマ等により LiCoO_2 が正極活物質となることが報告された(マテリアル・リサーチ・プレチン 1980年15巻783-789ページ)。

LiCoO_2 は六方晶の結晶構造であり、電池の正極活物質として用いた場合、4.5ボルトまで充電し2ボルトまで放電すると1段の放電曲線を示す。電池の放電電圧は4ボルト程度の高い電圧となり、正極活物質として有望と考えられている。

この LiCoO_2 を充電すると、 LiCoO_2 中の Li が結晶より出て、 Li^+ として電解質中にはいる。したがって充電状態の正極活物質は Li_xCoO_2 ($0 < X < 1$) で表わせることになる。放電時には、充電と逆の反応が起こり電解質中の Li^+ イオンが結晶中にはいる。

発明が解決しようとする課題

Nbが有効であることを見いだした。

Coの一部を他の金属で置換した LiCoO_2 をX線回折で調べると六方晶の格子定数が小さくなっていることがわかった。 LiCoO_2 の格子定数は $a = 0.2812 \text{ nm}$ 、 $c = 1.4051 \text{ nm}$ であるのに対し、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_{x+1}\text{O}_2$ では $a = 0.2803 \text{ nm}$ 、 $c = 1.4006 \text{ nm}$ であった。これにより、サイクル特性が向上したと思う。

実施例

以下に本発明の実施例について述べる。

(実施例1)

LiCoO_2 の製法

Li_2CO_3 が1モルに対し CoCO_3 を2モルの割合でよく混合したのち、混合物を大気中で90℃で10時間加熱し、 LiCoO_2 を作った。

LiCoO_2 の製法

Li_2CO_3 と CoCO_3 を所定の Li 原子分が X モル、Co 原子分が 1 モルの割合でよく混合したのち、混合物を大気中で 900℃ で 10 時間加

熱し作った。

$\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($M = \text{W}, \text{Mn}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Nb}$) の製法

$\text{Li}_{1-x}\text{CO}_3$ と CoCO_3 と $\text{W}, \text{Mn}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Nb}$ の酸化物を用いて Li 原子分が X モル Co 原子分が $1-Y$ モル M 原子分が Y モルの割合でよく混合したのち、混合物を大気中で 900°C で 10 時間加熱し作った。

電池の製造

正極活物質として LiCoO_2 や $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ を用いてこれを 7 重量部 导電剤としてのアセチレンブラック 2 重量部 結着剤としてのポリ(4-弗化エチレン)樹脂 1 重量部を混合して正極合剤とした。正極合剤 0.1 グラムを直径 17.5 mm に 1 トン/ cm^2 でプレス成型して、正極とした。製造した電池の断面図を第 2 図に示す。成型した正極 1 をケース 2 に置く。正極 1 の上にセパレータ 3 としての多孔性ポリプロピレンフィルムを置いた。負極として直径 17.5 mm 厚さ 0.3 mm のリチウム板 4 を、ポリプロ

ピレン製ガスケット 6 を付けた封口板 5 に圧着した。非水電解質として 1 モル/1 の過塩素酸リチウムを溶解した 体積比で 1 対 1 のプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶液を用い、これをセパレータ上および負極上に加えた。その後電池を封口した。

これら電池を、2 mA の定電流で 4.5 ボルトまで充電し、2 ボルトまで放電し、この充電放電を繰り返した。第 1 図は、 LiCoO_2 および Co の 10% を他金属で置換した $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_{x/10}\text{O}_2$ を正極活物質とした電池の各サイクルでの放電容量をプロットしたものである。図中 A は従来例としての LiCoO_2 、B, C, D, E, F は各々本発明の Co の 10% を $\text{W}, \text{Mn}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Nb}$ で置換した $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_{x/10}\text{O}_2$ を正極活物質とした電池である。これより、 Co を $\text{W}, \text{Mn}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Nb}$ で置換することによりサイクル特性が向上することがわかる。

正極活物質のサイクル特性を表わす指標として、第 2 サイクル目の放電容量から第 10 サイクル目

の放電容量を引き、それを第 2 サイクル目の放電容量で除した値を用いることにした。すなわち、サイクルによる劣化率でありこの値が小さいほど良いことになる。

第 3 図には、 LiCoO_2 の Co 量を他金属で置換する割合として W を例として $\text{LiCo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ の Y に対して上記サイクルによる劣化率をプロットした。これより $0.05 \leq Y \leq 0.35$ で良好であった。 Y が 0.35 を越えると、合成した正極活物質の X 線回折で LiCoO_2 と異なるピークが顕著になり、サイクル特性も低下した。 W 以外に $\text{Mn}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Nb}$ を用いても同様な結果が得られた。

次に Co の 1 部を Mn で置換し、し量をも変えた $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_{y/10}\text{O}_2$ でサイクル特性を検討した。

第 4 図に、X に対してサイクルによる劣化率と第 1 サイクルにおける放電容量をプロットした。

第 4 図から、 $X < 0.85$ や $X > 1.3$ では Co の一部を Mn で置換する効果が小さくなり、0.

$8.5 \leq X \leq 1.3$ で Co の 1 部を Mn で置換した場合にサイクル特性は大幅に向上する。

次に Co を置換する金属 M の種類 量 Li の量を変えて、それぞれの金属 M での最適量を検討した。 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ で M が W の場合の各組成でのサイクルによる劣化率を第 1 表に示した。同様に M が Mn の場合のサイクルによる劣化率を第 2 表に、Ta の場合の結果を第 3 表に、Ti の場合の結果を第 4 表に、Nb の場合の結果を第 5 表に示した。

従来例である LiCoO_2 の劣化率 0.58 に対して、各金属とも $0.85 \leq X \leq 1.3, 0.05 \leq Y \leq 0.35$ の場合に劣化率は 0.2 以下となり良いサイクル特性が得られる。

さらに M が W の場合 $X = 1.3, Y = 0.3$ を除いた $0.85 \leq X \leq 1.3, 0.1 \leq Y \leq 0.3$ の範囲で、劣化率を 0.1 以下となりより良好なサイクル特性が得られた。

M が Mn, Ta の場合には $1.0 \leq X \leq 1.3, 0.05 \leq Y \leq 0.3$ の範囲で劣化率が 0.1

第1表

		Li _x Co _{1-x} W _y O ₂ のX						
		0.8	0.85	0.9	1.0	1.2	1.3	1.4
Y	0	0.74	0.65	0.64	0.58	0.41	0.53	0.63
	0.02	0.37	0.34	0.32	0.30	0.22	0.30	0.33
	0.05	0.22	0.17	0.16	0.16	0.12	0.16	0.24
	0.1	0.21	0.07	0.05	0.04	0.04	0.07	0.24
	0.2	0.21	0.08	0.05	0.04	0.04	0.10	0.25
	0.3	0.25	0.09	0.06	0.04	0.04	0.17	0.30
	0.35	0.31	0.20	0.19	0.18	0.18	0.19	0.33
	0.4	0.39	0.32	0.30	0.25	0.22	0.23	0.38

第2表

		Li _x Co _{1-x} Mn _y O ₂ のX						
		0.8	0.85	0.9	1.0	1.2	1.3	1.4
Y	0	0.74	0.65	0.64	0.58	0.41	0.53	0.63
	0.02	0.70	0.30	0.31	0.30	0.24	0.28	0.51
	0.05	0.65	0.18	0.16	0.14	0.10	0.12	0.45
	0.1	0.61	0.15	0.11	0.08	0.02	0.08	0.40
	0.2	0.58	0.14	0.11	0.06	0.04	0.08	0.40
	0.3	0.61	0.17	0.12	0.09	0.06	0.09	0.43
	0.35	0.65	0.19	0.15	0.13	0.11	0.14	0.44
	0.4	0.70	0.35	0.26	0.23	0.21	0.24	0.49

第3表

		Li _x Co _{1-x} Ta _y O ₂ のX						
		0.8	0.85	0.9	1.0	1.2	1.3	1.4
Y	0	0.74	0.65	0.64	0.58	0.41	0.53	0.63
	0.02	0.61	0.37	0.35	0.30	0.23	0.26	0.52
	0.05	0.55	0.18	0.15	0.12	0.11	0.12	0.35
	0.1	0.40	0.14	0.12	0.10	0.08	0.09	0.40
	0.2	0.36	0.11	0.11	0.08	0.07	0.09	0.33
	0.3	0.36	0.16	0.13	0.09	0.08	0.10	0.39
	0.35	0.43	0.19	0.17	0.12	0.11	0.13	0.42
	0.4	0.52	0.29	0.24	0.23	0.22	0.24	0.45

第4表

		Li _x Co _{1-x} Ti _y O ₂ のX						
		0.8	0.85	0.9	1.0	1.2	1.3	1.4
Y	0	0.74	0.65	0.64	0.58	0.41	0.53	0.63
	0.02	0.62	0.41	0.40	0.38	0.27	0.25	0.50
	0.05	0.51	0.19	0.18	0.17	0.14	0.13	0.39
	0.1	0.41	0.15	0.15	0.14	0.10	0.10	0.34
	0.2	0.36	0.12	0.10	0.09	0.08	0.09	0.34
	0.3	0.39	0.12	0.10	0.10	0.09	0.10	0.36
	0.35	0.42	0.17	0.15	0.15	0.13	0.16	0.39
	0.4	0.48	0.32	0.30	0.29	0.29	0.34	0.41

第5表

		Li _x Co _{1-x} Nb _y O ₂ のX						
		0.8	0.85	0.9	1.0	1.2	1.3	1.4
Y	0	0.74	0.65	0.64	0.58	0.41	0.53	0.63
	0.02	0.37	0.36	0.35	0.40	0.31	0.33	0.52
	0.05	0.29	0.19	0.19	0.18	0.17	0.19	0.40
	0.1	0.28	0.19	0.19	0.18	0.16	0.18	0.38
	0.2	0.28	0.16	0.10	0.10	0.09	0.10	0.36
	0.3	0.27	0.15	0.10	0.10	0.08	0.09	0.40
	0.35	0.35	0.19	0.16	0.14	0.12	0.14	0.42
	0.4	0.42	0.40	0.36	0.31	0.29	0.29	0.43

以下となった。

MがTiの場合には $0.9 \leq X \leq 1.0$, $0. Y = 0.1$ の範囲を除いた $0.9 \leq X \leq 1.3$, $0.1 \leq Y \leq 0.3$ の範囲でより良好なサイクル特性が得られた。MがNbの場合には $0.9 \leq X \leq 1.3$, $0.2 \leq Y \leq 0.3$ の範囲で劣化率が0.1以下となった。

なお 上記実施例では 非水電解質として 1モル/1の過塩素酸リチウムを溶解した、体積比で1対1のプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶液を用いた時の結果を示したがこれ以外に溶質として各々1モル/1のLiClO₄, LiAsF₆, LiPF₆, LiBF₄などのリチウム塩を用い 溶媒にはプロピレンカーボネート、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの体積比1:1の混合溶媒を用い これら溶質 溶媒を組み合わせて電解質とした場合にも本発明の活物質は良好なサイクル特性を示した。この結果は リチウム塩を含む非水電解質の種類によらず、本発明の活物質は良好な特性を示すこ

とを示している。

また負極をしてリチウム以外に Li-Al合金 LiをインタークレートしたWO₃を用いた場合にも本発明の活物質は良好なサイクル特性を示した。

発明の効果

以上述べたように、本発明の式 Li_xCo_{1-x}M_yO₂ で表わされ $0.85 \leq X \leq 1.3$, $0.05 \leq Y \leq 0.35$ であり、MはW, Mn, Ta, Ti, Nbの部より選んだ少なくとも一種である正極活物質を正極に用いることにより、非水電解質二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

4. 図面の簡単な説明

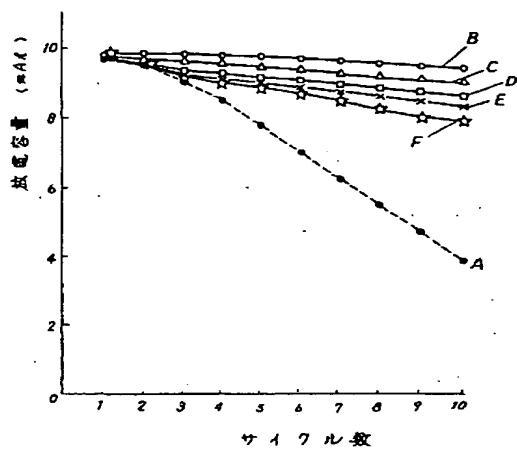
第1図は 従来例としてのLiCoO₂および本発明の一例であるCoの10%を他金属で置換したLiCo_{0.9}Mn_{0.1}O₂を正極活物質とした電池の各サイクルでの放電容量をプロットした図 第2図は試験に用いた電池の断面図 第3図はLiCoO₂のCo量を他金属で置換する割合としてW

を例として LiCo_{0.9}W_{0.1}O₂のYに対してサイクルによる劣化率をプロットした図 第4図は本発明のCoの1部をMnで置換し Li量をもえたLi_{0.9}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂でXに対してサイクルによる劣化率と第1サイクルにおける放電容量をプロットした図である。

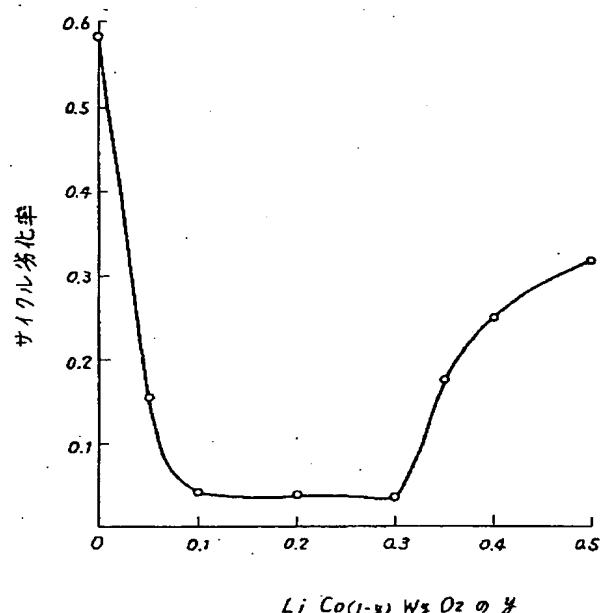
A…従来例 B…F…本発明の電池 1…正極
2…ケース 3…セパレータ、4…リチウム板
5…封口板 6…ガスケット

代理人の氏名 弁理士 小畠治 明 ほか2名

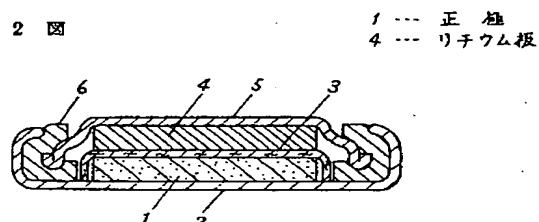
第1図



第3図



第2図



第4図

